

# Beiträge zur Kenntnis der Formazane

Verkürzte Fassung der  
Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Philosophischen Doktorwürde  
vorgelegt der  
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Universität Basel

von  
Karl Goettgens  
aus München

1958

---

K. Landa, Druck und Verlag Frankfurt am Main

---

1958

Verlagsgesellschaft







BEITRÄGE ZUR KENNTNIS DER  
FORMAZANE

Verkürzte Fassung der  
Inauguraldissertation  
zur Erlangung der  
Philosophischen Doktorwürde  
vorgelegt der  
Philosophisch - Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Universität Basel

von  
Karl Goettgens  
aus München

K. Landa, Druck u. Verlag, Frankfurt/M.

---

1958



Genehmigt von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät auf  
Antrag der Herren Prof. Dr. Robert Wizinger und P. D. Dr. Heinrich Zollinger.  
Basel, den 12. November 1957

Prof. Dr. Wilhelm Becker

D e k a n

Herrn Karl G o e t t g e n s wurde von der Philosophisch-Naturwis-

Herrn Karl G o e t t g e n s wurde von der Philosophisch-Naturwis-  
senschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 12. November 1957 erlaubt,  
diese verkürzte Fassung seiner am 12. Nov. 1957 genehmigten Inauguraldis-  
sertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel "Bei-  
träge zur Kenntnis der Formazane" kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im Institut für Farbenchemie der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

## Beiträge zur Kenntnis der Formazane

Die dieser verkürzten Fassung zugrundeliegende Inauguraldissertation gliedert sich in drei Teile:

Der erste Teil besteht aus einer Monographie über die Chemie der Formazane (100 Seiten). An dieser Stelle möge es genügen, lediglich eine kurze Inhaltsangabe mitzuteilen: Geschichtlicher Überblick, Nomenklatur, Darstellungsmethoden, Eigenschaften, Konstitution und Farbe, Verwendung.

Im Anhang sind in chronologischer Ordnung über 400 Literaturzitate, sowie Angaben über mehr als 300 Absorptionsmaxima gebracht. Außerdem enthält er zahlreiche Hinweise auf Halochromieerscheinungen, 20 Absorptionskurven und 30 Muster von Ausfärbungen. Eine Tabelle von über 50 Methylenkomponenten, welche mit Diazoniumsalzen zu Formazanen zu kuppeln vermögen, dürfte für manchen Leser von Interesse sein.

Gegenüber der Monographie von A. W. NINEHAM (1) habe ich den Geschichtlichen Überblick, die Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe und die Komplexbildung besonders ausführlich behandelt. Es zeigte sich, daß manche Farbangaben in der Literatur einer Korrektur bedürfen, da sie teilweise von falschen Voraussetzungen ausgehen.

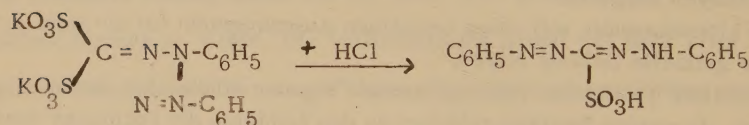
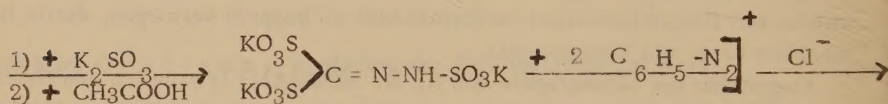
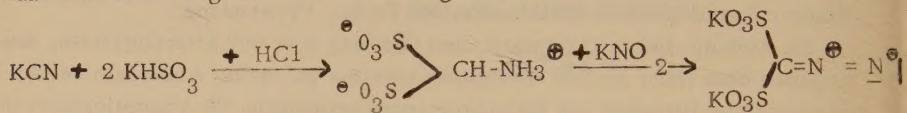
Diese Literaturstudie soll einen bequemen Ausgangspunkt für ein tieferes Eindringen in spezielle Gebiete bilden.

Der mittlere Teil befaßt sich mit meinen eigenen Studien zur Kenntnis der Formazane. Es werden Beiträge geliefert zu den Gebieten der Formazan-meso-Sulfosäuren, der 1,5-Di-o-hydroxyphenyl-3-aryl-Formazane, der Formazane mit kondensierten Ringsystemen und der Formazane mit Sulfonamidgruppen. Derjenige Leser, welcher sich für experimentelle Einzelheiten interessiert, wird gebeten, auf die Original-Dissertation zurückzugreifen.

# Formazyl-meso-Sulfosäuren

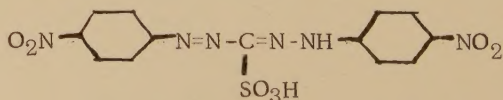
Das erste Formazan mit meso-ständiger Sulfogruppe wurde vor über 60 Jahren von H. v. PECHMANN dargestellt (2), jedoch wurde diese Verbindungsklasse dann nicht mehr weiter untersucht.

Zunächst arbeitete ich PECHMANNs Angaben nach. Wie sich dabei ergab, waren diese nicht ohne weiteres reproduzierbar. Die PECHMANNsche Methode läßt sich durch folgende Formel wiedergeben:



Schon PECHMANN berichtet von großen Schwierigkeiten, denen er bei der Darstellung begegnete; bei mir blieb die Ausbeute nach der PECHMANNschen Methode unter 1 %, während bei einer Verkleinerung des Ansatzes und einer dadurch ermöglichten besseren Beherrschung der Reaktionstemperatur eine durchschnittliche Ausbeute von 7 % erzielt werden konnte. Durch weitere Variationen in den Versuchsbedingungen konnte dann die Ausbeute nochmals auf das zehn- bis zwölf-fache gesteigert werden.

Nach derselben Methode wurde dann auch noch die Di - p-nitro-phenyl-formazan-3-sulfosäure hergestellt:



Die Untersuchungen gestalteten sich außerordentlich schwierig und zeitraubend, denn es zeigte sich, daß die meso-ständige Sulfogruppe sehr leicht abgespalten und durch Wasserstoff ersetzt wird, was bis jetzt noch nicht bekannt und auch nicht vorauszusehen war. Eine ähnliche Reaktion ist die Dekarboxylierung, welche bei Formazan-meso-Karbonsäuren verschiedentlich beobachtet wurde (3, 4, 5).

Die meso-ständige Sulfogruppe wirkt ganz außergewöhnlich stark hypsochrom - und zwar wird das Absorptionsmaximum um 710 Å beziehungsweise 840 Å nach kürzeren Wellenlängen verschoben! Auch die nach einer Belichtung vorliegende 'gelbe Form' zeigt eine derart starke Verschiebung, wobei das Maximum der Nitroverbindung mit 3400 Å der absolut niedrigste Wert ist, welcher je bei Formazanen gemessen wurde.

| Formazan                                | Absorptionsmaxima |          |      |
|-----------------------------------------|-------------------|----------|------|
|                                         | rote F.           | gelbe F. | Lit. |
| 1, 3, 5 - Triphenylformazan             | 4800 Å            | 4050 Å   | 6, 7 |
| 1, 5-Diphenyl-3-sulfo-formazan          | 4090              |          |      |
| 1, 5-Di-p-nitrophenyl-3-phenyl-formazan | 5120              |          | 8    |
| 1, 5-Di-p-nitrophenyl-3-sulfo-formazan  | 4280              | 3460     |      |

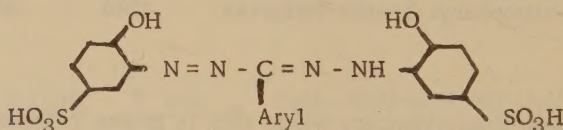
In diesem Zusammenhang wurde auch in großen Zügen der Einfluß von Substituenten auf die Lage des Gleichgewichts der Rot-Gelb-Umwandlung untersucht. Es scheint, als ob para-ständige Nitrogruppen, sowie meso-ständige Halogene oder kondensierte Ringsysteme die 'gelbe Form' begünstigen, während ortho-ständige Karboxylgruppen die entgegengesetzte Wirkung zeigen.

Um nun auch einmal ein Formazan untersuchen zu können, bei welchem die Karboxylgruppe neben der Nitrogruppe im selben Kern vorkommt, wurde das 1, 5 - Di - (o-karboxy-p-nitrophenyl) - 3 - cyan - formazan synthetisiert, wobei sich zeigte, daß hier der Einfluß der Nitrogruppen denjenigen der Karboxylgruppen überwiegt, denn dieses Formazan liegt hauptsächlich in der 'gelben Form' vor.

# 1,5 - Di - o - hydroxyphenyl - 3 - aryl - Formazane

Bis vor kurzem waren derartige Formazane noch völlig unbekannt; erst durch die Arbeiten von H. ZIEGLER (9, 10, 11) wurden sie zugänglich gemacht, und zwar durch Kupplung von Aryldiazoniumsalzen mit Formyl-phenyl-essigsäure-äthylester. Die Kupferkomplexe dieser Formazane sind Farbstoffe mit recht guten Echtheitseigenschaften (Formalane der Société Carbochimique, Terte, Belgien). Es sollte nun versucht werden, noch einen anderen Weg zu dieser Verbindungsklasse zu finden, der gleichzeitig eine bequeme Variation des meso-Aryl-Restes ermöglichen sollte, da auch über den Einfluß von Substituenten im meso-ständigen Phenylrest noch keinerlei Beobachtungen vorliegen.

Zu diesem Zweck wurde nun versucht, Hydrazone von o - Hydroxy-phenylhydrazinen in der üblichen Weise mit diazotierten o-Amino-phenolen zu kuppeln. Da diese Hydrazine außerordentlich autoxydable Körper sind, wurden sie nicht isoliert, sondern direkt in Lösung zu den Hydrazonen kondensiert. Die Kupplung verläuft glatt, die Ausbeuten liegen zwischen 37 % und 55 % d. Th., die Reinigung bereitet jedoch große Schwierigkeiten. Zunächst stellte ich, ausgehend von o-Aminophenol-p-sulfosäure drei Formazane des folgenden Typus dar:



Es zeigte sich, daß die Einführung von Substituenten in den meso-Phenyl-Ring das Absorptionsmaximum hier nicht sehr erheblich beeinflusst.

Sodann versuchte ich noch, den Grundkörper dieser Reihe, das 1,5 - Di - o - hydroxyphenyl - 3 - phenyl - formazan, ausgehend von o-Aminophenol darzustellen. Diese Versuche führten aber nur zu einem sehr unreinen Produkt. Als vorteilhafter erwies sich der Weg, ausgehend vom p-Toluol-sulfonat, wobei während der stark alkalischen Kupplung bereits die Verseifung erfolgte. Auch auf diesem Wege wurden nur Substanzen mit etwas unschönen Analysenresultaten erhalten, doch besteht kein Zweifel darüber, daß die gewünschte Substanz vorlag.

Die 1,5 - Di - o-hydroxyphenyl-Formazane bilden mit Metallsalzen relativ stabile Komplexe. Die Kobalt- und Kupfer-Komplexe sind grün, diejenigen mit

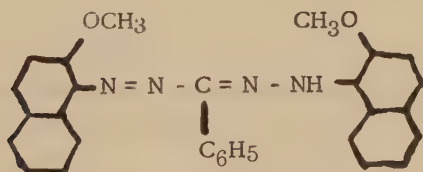
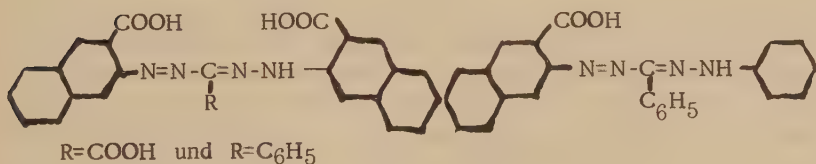
Nickel violett. Beachtenswert ist die Tatsache, daß die 1,5 - Di - o-hydroxyphenyl - Formazane befähigt sind Kalziumkomplexe zu bilden, welche bei den meso-Phenyl-Derivaten rein blau sind.

### Formazane mit kondensierten Ringsystemen

Formazane mit kondensierten aromatischen Ringsystemen sind schon von mehreren Autoren beschrieben worden, doch fehlten bisher noch derartige Verbindungen mit komplexbildenden Gruppen. Deshalb wurden mehrere derartige Körper synthetisiert und näher untersucht.

Die Darstellung erfolgte nach der üblichen Methode und bereitete bei den Formazanen mit komplexbildenden Karboxylgruppen keine außergewöhnlichen Schwierigkeiten, jedoch gelang es nicht, die entsprechenden Hydroxylverbindungen herzustellen; lediglich die Methoxylverbindungen waren zugänglich.

Folgende Verbindungen wurden neu dargestellt:



Betrachtungen über Konstitution und Farbe sind bei dem geringen vorliegenden Material noch verfrüht. Mit Sicherheit kann lediglich gesagt werden, daß die Einführung von endständigen Naphtylresten in die Formazane einen bathochromen Effekt ergibt, während in der meso-Stellung eine derartige Wirkung

nicht zu beobachten ist.

Wie zu erwarten war, sind die Kupferkomplexe dieser Formazane alle violett, und zwar rotviolett, mit Ausnahme des blauvioletten Komplexes des unsymmetrischen Formazans. Der Nickelkomplex des 1, 5 - Di - (3-karboxy-2-naphthyl) - 3 - phenyl - formazans ist violettrot, wie alle derartigen koordinativ gesättigten Nickelkomplexe. Der Nickelkomplex der entsprechenden meso-Cyan-Verbindung ist jedoch olivgrün, was auf einen Komplex mit 'koordinativer Lücke' hindeutet, während bisher meist beobachtet wurde, daß die Einführung der Cyangruppe die Tendenz zur Ausbildung von koordinativ gesättigten Komplexen erhöht. Der Nickelkomplex des unsymmetrischen Formazans ist rein grün.

Violette Kobalt - (II) - Komplexe werden vom 1, 5 - Di - (3 - karboxy - 2 - naphthyl) - 3 - phenyl - formazan und vom entsprechenden unsymmetrischen Formazan gebildet. Ersteres gibt auch grüne Kobalt - (III) - Komplexe, ebenso die entsprechende meso-Cyan- und meso-Karboxy-Verbindung.

### Formazane mit Sulfonamidgruppen

In der unverkürzten Fassung meiner Dissertation wird zunächst ein kurzer Hinweis gegeben auf die Bedeutung von komplexbildenden Azokörpern mit Sulfonamidgruppen (z. B. Cibalan-Farbstoffe). Von der du Pont-Gesellschaft sind die Kupferkomplexe von 1 - o - Karboxyphenyl - 3 - phenyl - 5 - o-hydroxyphenyl - Formazanen mit Sulfonamidgruppen zum Färben von Nylon patentiert worden (12, 13). Diese Komplexe haben den Charakter schwach saurer Farbstoffe und enthalten dementsprechend ein farbiges Anion. Ich synthetisierte nun als neue Formazane dieser Klasse das

1, 5 - Di - (2-hydroxy-5-sulfonamidophenyl)-3-cyan-formazan und das  
1, 5 - Di - (2-karboxy-4-sulfonamidophenyl)-3-cyan-formazan.

Die Formazane wurden in üblicher Weise mit teilweise recht guter Ausbeute durch Kupplung der entsprechenden Diazoniumsalze mit Cyanessigsäure hergestellt. Die Versuche, durch Kupplung mit Benzaldehyd - phenylhydrazon auch zu unsymmetrischen Formazanen zu kommen, führten leider zu keinem Erfolg.

Der Ersatz der Sulfonamidgruppe durch den Sulfo-Rest bringt erwartungsgemäß keinen nennenswerten optischen Effekt hervor. Der Kobaltkomplex des 1, 5 - Di -

(2-hydroxy-5-sulfonamido-phenyl) - 3 - cyan - formazans bildet prachtvolle blaue Kristalle, welche in Wasser mit blauer Farbe löslich sind. Dies ist besonders deshalb interessant, weil es sich hier um einen nicht-salzartigen Neutralkomplex handelt. Ähnlich gebaute wasserlösliche Neutralkomplexe sind von Aluminium und Chrom und vielleicht auch noch von anderen dreiwertigen Metallen zu erwarten. Die Untersuchung ihres koloristischen Verhaltens soll einer besonderen Arbeit vorbehalten bleiben.

### Beschreibung der Versuche

#### 1, 5-Di-p-nitrophenyl-3-sulfo-formazan

Aus diazotiertem p-Nitroanilin und dem Trikaliumsalz der N,N-(Disulfomethylen)-hydrazin-N'-sulfonsäure (14) in stark alkalischer Lösung. Rubinrote Kristalle (aus verdünntem Alkohol), Schmelzpunkt  $247^{\circ}$  unter Zersetzung. Absorptionsmaximum in Alkohol 4280 Å, nach Belichtung 3460 Å, in alkoholischer Kalilauge 6150 Å.

Lösung in Wasser orangerot, Alkalisalz blau.

|                       |               |         |          |
|-----------------------|---------------|---------|----------|
| $C_{13}H_{10}O_7N_6S$ | Ber. C 39, 59 | H 2, 56 | N 21, 31 |
|                       | Gef. 40, 11   | 2, 83   | 20, 64   |

#### $C_{26}H_{18}O_{14}N_{12}S_2Ba$

|               |         |           |
|---------------|---------|-----------|
| Ber. N 17, 19 | S 6, 94 | Ba 14, 87 |
| Gef. 16, 58   | 7, 10   | 14, 05    |

#### 1, 5-Diphenyl-3-sulfo-formazan

Nach v. PECHMANN (2) mit einigen Verbesserungen.

Violette Kristallnadeln (aus Essigsäureäthylester), sintern bei  $180^{\circ}$ .

Absorptionsmaximum in Alkohol 4080 - 4100 Å. Lösung in Wasser orangerot.

#### $C_{13}H_{11}O_3N_4SK \cdot H_2O$

|               |         |         |
|---------------|---------|---------|
| Ber. C 41, 68 | H 3, 64 | S 8, 90 |
| Gef. 41, 72   | 3, 75   | 9, 04   |

#### 1, 5-Di-(2-karboxy-4-nitrophenyl) - 3 - cyan-formazan

Aus diazotierter 2-Amino-5-nitro-benzoesäure und Cyanessigsäure in methano-

lischem Alkali.

Schwarzbraune Kristalle, sintern ab  $260^{\circ}$ . Absorptionsmaximum in Alkohol 3550 Å. Lösung in Wasser orangestichig rot.

|                   |      |         |        |
|-------------------|------|---------|--------|
| $C_{16}H_9O_8N_7$ | Ber. | C 45,03 | H 3,12 |
|                   | Gef. | 44,88   | 3,01   |

#### 1,5-Di-(2-hydroxy-5-sulfophenyl)-3-phenyl-formazan

Diazotierte 1-Amino-2-phenol-5-sulfosäure wird zum Hydrazin reduziert (15) und sofort mit Benzaldehyd umgesetzt. Das Hydrazon wird mit dem gleichen Diazoniumsalz alkalisch gekuppelt.

Bläulich violette Kristalle, Zersetzung ab  $290^{\circ}$ . Absorptionsmaximum in Alkohol 5600 Å, nach Belichtung 4700 Å. Lösung in Eisessig oder Alkohol rot.

Komplexe: Kalzium blau, Kupfer grün, Kobalt grün, Nickel violett.

|                           |      |        |         |          |
|---------------------------|------|--------|---------|----------|
| $C_{19}H_{14}O_8N_4S_2Ba$ | Ber. | N 8,93 | S 10,21 | Ba 21,87 |
|                           |      | 8,72   | 10,05   | 21,92    |

#### 1,5-Di-(2-hydroxy-5-sulfophenyl)-3-p-nitrophenyl-formazan

Analog zu vorstehendem Formazan.

Bronceglänzende braune Kristalle, Zersetzung ab  $304^{\circ}$ . Absorptionsmaximum in Alkohol 5540 Å. Lösung in Wasser rot.

|                              |      |         |        |          |
|------------------------------|------|---------|--------|----------|
| $C_{19}H_{13}O_{10}N_5S_2Ba$ | Ber. | N 10,41 | S 9,53 | Ba 20,41 |
|                              | Gef. | 10,10   | 9,41   | 19,46    |

Komplexe: Kalzium blau, Kobalt grün.

#### 1,5-Di-(2-hydroxy-5-sulfophenyl)-3-p-methoxyphenyl-formazan

Analog zu vorstehendem Formazan.

Violettblaue Kristalle, Zersetzung ab  $312^{\circ}$ . Absorptionsmaximum in Alkohol 5760 Å. Lösung in Wasser rot, Alkalisalz blau.

Komplexe: Kalzium blau.

|                                       |      |        |        |          |
|---------------------------------------|------|--------|--------|----------|
| $C_{20}H_{16}O_9N_4S_2Ba \cdot 3H_2O$ | Ber. | N 7,77 | S 8,89 | Ba 19,05 |
|                                       | Gef. | 7,79   | 9,04   | 18,23    |

#### 1,5-Di-(2-hydroxy-5-chlorphenyl)-3-o-carboxybenzoyl-formazan

Aus diazotiertem 4-Chlor-2-aminophenol und o-Carboxybenzoyl-essigsäure (16) in alkalischer Lösung.

Braunstichig rote Kristalle, Schmelzpunkt  $193-197^{\circ}$  unter Zersetzung. Absorptionsmaximum in Alkohol 5320 Å. Lösung in Alkohol rot.

Komplexe: Kalzium blau, Chrom grün, Nickel violett, Kobalt grün, Kupfer blau.

|                          |      |         |        |         |
|--------------------------|------|---------|--------|---------|
| $C_{21}H_{14}O_5N_4Cl_2$ | Ber. | C 53,29 | H 2,98 | N 11,84 |
|                          | Gef. | 53,08   | 2,74   | 11,70   |

1, 5-Di-o-hydroxyphenyl-3-phenyl-formazan

Aus diazotiertem o-Aminophenol und dem Hydrazon aus Benzaldehyd und tosyliertem o-Hydroxyphenylhydrazin in alkalischer Lösung. Rotbraune Kristalle (aus Alkohol oder Benzol), Zersetzung ab  $170^{\circ}$ . Absorptionsmaximum in Alkohol  $4800 \text{ \AA}$ , Lösung in Alkohol karminrot.

|                      |      |         |        |         |
|----------------------|------|---------|--------|---------|
| $C_{19}H_{16}O_2N_4$ | Ber. | C 68,65 | H 4,86 | N 16,88 |
|                      | Gef. | 67,95   | 4,48   | 16,37   |

1, 5-Di-(3-karboxy-2-naphthyl)-formazan-3-karbonsäure

Aus diazotierter 2-Aminonaphthoesäure-(3) und Cyanessigsäure in alkalischer Lösung.

Schwarzes Kristallpulver (aus viel Alkohol), schmilzt nicht bis  $350^{\circ}$ . Absorptionsmaximum in Alkohol  $5240 \text{ \AA}$ , Lösung in Alkohol blautichig rot. Kobaltkomplex grün.

|                      |      |         |        |  |
|----------------------|------|---------|--------|--|
| $C_{24}H_{16}O_6N_4$ | Ber. | C 59,75 | H 3,35 |  |
|                      | Gef. | 59,60   | 2,98   |  |

1, 5-Di-(3-karboxy-2-naphthyl)-3-phenyl-formazan

Aus diazotierter 2-Aminonaphthoesäure-(3) und Formyl-phenyl-essigsäure-äthylester (9, 10, 11) in methanolischer Natronlauge. Rote Kristalle (aus Eisessig), sintern bei  $255^{\circ}$ . Absorptionsmaximum in Alkohol  $5000 \text{ \AA}$ , Lösung in Alkohol rot.

Komplexe: Kupfer rotviolett, Nickel violettrot, Kobalt-(II) violett, Kobalt-(III) olivgrün.

|                      |      |         |        |  |
|----------------------|------|---------|--------|--|
| $C_{29}H_{20}O_4N_4$ | Ber. | C 71,30 | H 4,13 |  |
|                      | Gef. | 71,23   | 4,05   |  |

1, 3-Diphenyl-5-(2-naphthyl-3-karbonsäure)-formazan

Aus diazotierter 2-Aminonaphthoesäure-(3) und Benzaldehyd-phenyl-hydrazon in methanolischem Alkali.

Rote Kristalle (aus Alkohol), Schmelzpunkt  $183^{\circ}$ . Absorptionsmaximum in

Alkohol 4940 Å, Lösung in Alkohol rot.

Komplexe: Kupfer violettblau, Nickel grün, Kobalt violett.

|                      |      |         |        |         |
|----------------------|------|---------|--------|---------|
| $C_{24}H_{18}O_2N_4$ | Ber. | C 73,08 | H 4,61 | N 14,21 |
|                      | Gef. | 72,66   | 5,05   | 14,18   |

#### 1,5-Di-(2-methoxy-1-naphthyl)-3-phenyl-formazan

Aus diazotiertem 1-Amino-2-methoxy-naphthalin und dem Hydrazon aus Benzaldehyd und 1-Hydrazino-2-methoxy-naphthalin in alkalischer Lösung.

Schwarze Kristalle (aus Alkohol oder Eisessig), bei 350° noch nicht geschmolzen. Absorptionsmaximum in Alkohol 4940 Å, Lösung in Azeton orangefarben.

|                      |      |         |        |
|----------------------|------|---------|--------|
| $C_{29}H_{24}O_2N_4$ | Ber. | C 75,62 | H 5,26 |
|                      | Gef. | 75,52   | 5,35   |

#### 1,5-Di-(2-hydroxy-5-sulfonamidophenyl)-3-cyan-formazan

Aus diazotiertem 2-Aminophenol-sulfonamid-(4) und Cyanessigsäure in stark alkalischer Lösung.

Rote, grünlich schimmernde Kristalle (aus Methanol + Benzol), bei 350° noch nicht geschmolzen. Absorptionsmaximum in Wasser 4900 Å, Lösung rot.

Komplexe: Kalzium blau, Nickel bräunlich rot, Kupfer violettblau, Kobalt blau.

|                         |      |         |        |         |         |
|-------------------------|------|---------|--------|---------|---------|
| $C_{14}H_{13}O_6N_7S_2$ | Ber. | C 38,25 | H 2,98 | N 22,32 | S 14,60 |
|                         | Gef. | 38,19   | 2,62   | 21,54   | 14,40   |

#### 1,5-Di-(2-karboxy-4-sulfonamidophenyl)-3-cyan-formazan

Aus diazotierter 2-Amino-5-sulfonamido-benzoesäure und Cyanessigsäure in stark alkalischer Lösung.

Dunkelrotes Kristallpulver (aus Methanol + Benzol), Schmelzpunkt 105° (Zersetzung). Absorptionsmaximum in Wasser 4300 Å, Lösung orangefarben.

## Literatur

- (1) A. W. Nineham, Chem. Reviews 55, 355 (1955)
- (2) H. v. Pechmann, Ber. 29, 2161 (1896)
- (3) H. v. Pechmann, Ber. 25, 3175 (1892)
- (4) H. v. Pechmann, P. Runge, Ber. 27, 1693 (1894)
- (5) E. Bamberger, E. Wheelwright, J. prakt. Chem. (II), 65, 123 (1902)
- (6) I. Hausser, D. Jerchel, R. Kuhn, Ber. 82, 515 (1949)
- (7) M. Ziegler, Diss. Basel 1954
- (8) H. zen Ruffinen, Privatmitteilung
- (9) Belg. Pat. 514 338 v. 20. 9. 1952 (Soc. Carbochimique)
- (10) H. Ziegler, C. R. XXVII<sup>e</sup> Congres Internat. Chimie Industr. Bruxelles 1954 III, 673 (1954)
- (11) Belg. Pat. 519 011 v. 14. 4. 1953, Frz. Pat. 1 088 933 (H. Ziegler)
- (12) US-Pat. 2 662 074 v. 8. 12. 1953 (R. A. Brooks) C. A. 48, 7312
- (13) US-Pat. 2 662 075 v. 8. 12. 1953 (R. A. Brooks) C. A. 48, 7312
- (14) H. v. Pechmann, Ph. Manck, Ber. 28, 2374 (1895)
- (15) DRP. 258 017 v. 26. 4. 1911 (Frdl. 11, 399)
- (16) H. Herzog, Diss. Basel 1952



### Curriculum vitae

Ich, Karl Johannes Wilhelm Goettgens, wurde am 23. Juli 1928 in München geboren als Sohn des Bankkaufmanns Dr. Otto Goettgens und seiner Ehefrau Magda, geborene Ritter. Ich bin deutscher Staatsangehöriger.

Ich besuchte die Volksschule in München - Nymphenburg und von 1938 bis 1947 die Rupprecht - Oberrealschule in München und die Oberschulen in Freilassing und Traunstein. Im Jahre 1947 legte ich an der Rupprecht - Oberrealschule die Reifeprüfung ab.

Anschließend immatrikulierte ich mich an der Ludwig-Maximilians-Universität in München, wo ich nach einigen Semestern auch einen Arbeitsplatz im analytisch-chemischen Laboratorium erhielt. Im Februar 1953 legte ich die Diplom-Vorprüfung für Chemie ab und immatrikulierte mich anschließend an der Universität Basel. Im Wintersemester 1954/55 begann ich im Institut für Farbenchemie der Universität Basel unter Leitung von Herrn Professor Dr. Robert Wizinger mit der Ausarbeitung meiner Dissertation. Im November 1957 legte ich mein Doktorexamen mit Chemie als Hauptfach und Physikalischer Chemie, Mineralogie und Nationalökonomie als Nebenfächer ab.

Während meines Studiums hörte ich Vorlesungen und arbeitete in den Laboratorien bei den folgenden Herren Professoren und Dozenten:

Anorganische und physikalische Chemie: Klaus Clusius, Gerhard Dickel, Hans Erlenmeyer, Hans G. Grimm, Robert Klement, Werner Kuhn, Hermann Lux, Martin Schmeisser, Georg Maria Schwab, Egon Wiberg, Franz Wille.

Organische und Bio-Chemie: Hans Behringer, Max Brenner, Hans Dahn, Cyril A. Grob, Rudolf Hüttel, Ludwig Kalb, Friedrich Klages, Feodor Lynen, Tadeus Reichstein, Erich Schmidt, Christoph Tamm, Heinrich Wieland, Robert Wizinger, Heinrich Zollinger.

Physik und Mathematik: Otto Buhl, Walter Gerlach, Walter Rollwagen, Eduard Rüchardt, Rudolf Steuerwald.

Mineralogie und Kristallographie: Peter Bearth, Otto Kraus, Eduard Wenk.

Nationalökonomie: Jürg Niehans, Edgar Salin, Valentin F. Wagner, Max Weber.





